

**УКРАЇНА**

(19) **UA** (11) **127768** (13) **U**
 (51) МПК (2018.01)
C23C 28/00
C23C 30/00
B82Y 30/00

**МІНІСТЕРСТВО
 ЕКОНОМІЧНОГО
 РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
 УКРАЇНИ**

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2018 01306	(72) Винахідник(и):
(22) Дата подання заявки: 12.02.2018	Кравченко Ярослав Олегович (UA),
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 27.08.2018	Погребняк Олександр Дмитрович (UA),
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.08.2018, Бюл.№ 16	Юрченко Денис Юрійович (UA),
	Шахова Ірина Миколаївна (UA)
	(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)

(54) ВИРІБ АБО ІНСТРУМЕНТ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИМ НАНОДИСПЕРСНИМ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИМ ПОКРИТТЯМ

(57) Реферат:

Виріб або інструмент з багатокомпонентним нанодисперсним покриттям містить сталеву основу з нанесеним на неї покриттям з високою ентропією зміщення. При цьому покриття складається принаймні з одного двофазного шару товщиною від 6 до 7 мкм, нанесеного безпосередньо на основу, який має основну фазу твердого розчину впровадження зі структурою типу об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) та не менше однієї зміцнюючої фази твердого розчину впровадження зі структурою типу гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК), при цьому покриття виконане із суміші титану, цирконію, ніобію, алюмінію, ітрію, хрому і азоту, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 19-27, цирконій 13-19, ніобій 12-22, алюміній 4-8, ітрій 2-4, хром 10-25, азот 10-25, крім того, нанесене на основу нітридне покриття осаджене вакуумно-дуговим методом, при цьому тиск робочої атмосфери становив $P_N=0,5$ Па, а постійний негативний потенціал підкладки $U_n=200$ В.

UA 127768 U

Корисна модель належить до галузей машинобудування та приладобудування, а саме конструкційних матеріалів різного технологічного призначення із металевою основою, з двофазним багатокомпонентним нанодисперсним покриттям, які на даний час використовуються як основний чи додатковий механічний захист з можливістю відновлення властивостей виробів та пристроїв з широким діапазоном функціональних призначень.

Багатоелементні сплави з високим ступенем ентропії системи (BEC) з числом атомів перехідних і тугоплавких металів не менше 5 активно застосовуються в останні роки як при вивченні фундаментальних питань (отримання дослідних зразків покриттів, вивчення фазово-структурних особливостей і властивостей матеріалу), так і прикладних. Останнє включає в себе застосування виробів в ядерній енергетиці, так як BEC мають високу стійкість до іонізуючого випромінювання, в інструментальній промисловості (мають низький коефіцієнт тертя, стійкість до зношування, оптимальне поєднання міцності і пластичності), в аерокосмічній промисловості (низька щільність) і як матеріал для зберігання водню. На сьогоднішній день отримано досліджено велику кількість різних багатоелементних сплавів з BEC, але при цьому нітридні покриття, одержувані на їх основі далеко не завжди мають витребувані фізико-механічні властивостями. Тому завдання створення нітридних покриттів з високоентропійних сплавів, що мають високу твердість, опір зносу і підвищену корозійну стійкість, актуальне на сьогоднішній день.

Відомий виріб [1], що описує тіло, з багатоелементним високоентропійним сплавом як покриттям. Шар покриття нанесений безпосередньо на основу має структуру типу гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК) або об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) з можливістю комбінування обох, при цьому сплав містить не менше трьох і більше елементів, кожен з яких становить від 5 до 90 мас.%, А також одну або кілька зміцнюючих невисокоентропійних фаз, що складаються з інтерметалідів, алюменідів, оксидів, карбідів, боридів, нітридів, фосфатів, сульфатів. Для отримання покриттів можливо використовувати аргонодугове зварювання (TIG), відкрите дугове зварювання, лазерне облицювання та ін. Одним з варіацій заявленого сплаву, є покриття з суміші вольфраму, танталу, ніобію, молибдену, ванадію, вуглецю, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: вольфрам 20, тантал 16, ніобій 24, молибден 20, ванадій 18, вуглець 2. Основними недоліками є невисока твердість ≤ 10 ГПа, низькі значення модуля поздовжньої пружності та загальна товщина (0,05-2 мм).

Відомий також виріб [2], що описує жароміцний сплав, що містить титан, ванадій, ніобій, алюміній і тантал, який додатково містить цирконій, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 20-35, ванадій 20-35, ніобій 20-35, алюміній 5-15, тантал 2-10, цирконій 1-15. При цьому величина конфігураційної ентропії сплаву відповідає наступному співвідношенню: $\Delta S_{\text{mix}} = R \sum C_i \cdot \ln C_i \geq 11,2$, где ΔS_{mix} - конфігураційна ентропія, Дж/(моль·К), R - універсальна газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/(моль·К), C_i - концентрація i-го елемента, ат. %. Технічний результат також досягається завдяки тому, що сплав містить ніобій, титан і ванадій в рівних концентраціях або концентраціях, що відрізняються від рівних не більш ніж на 25 ат. %; алюміній в кількості, що не перевищує 0,5 змісту одного з основних компонентів: ніобію, титану або ванадію, а вміст алюмінію перевищує вміст танталу в два і більше разів. Висока конфігураційна ентропія понад 11,2 Дж/(моль·К) поряд із заданими концентраціями компонентів забезпечує отримання сплаву зі структурою високолегованого твердого розчину, дозволяє підвищити міцність і жароміцність сплаву при достатній його пластичності. Сплав характеризується низькою щільністю (6,49 г/см³), невисокою, в порівнянні з нітридними багатоелементними сплавами, міцністю при низьких і високих температурах ($\gamma_m = 1067-1090$ МПа при 20 °С, $\gamma_m = 590-615$ МПа при 700 °С, $\gamma_m = 100-120$ МПа при 1100 °С). Основними недоліками є невисока твердість $\approx 4,5$ ГПа та отримання зразків матеріалу як об'ємних об'єктів (злитків) з необхідністю додаткової (5-7 переплав в рідкій ванні протягом 5-ти хвилин для забезпечення гомогенності матеріалу) термічної обробки.

Найбільш близьким за технічною суттю до об'єкта, що заявляється, є інструмент або виріб [3] з багатокомпонентним високоентропійним сплавом, який включає в себе композицію, з наступних груп: VNbTaTiMoWRe, VNbTaTiMoW, VNbTaTiMoRe, VNbTaTiWRe, VNbTaMoWRe, VNbTiMoWRe, VTaTiMoWRe, NbTaTiMoWRe, VNbTaTiMo, VNbTaTiW, VNbTaMoW, VNbTiMoW, VTaTiMoW, NbTaTiMoW, VNbTaTiRe, VNbTaMoRe, VNbTiMoRe, VTaTiMoRe, NbTaTiMoRe, VNbTaWRe, VNbTiWRe, VTaTiWRe, NbTaTiWRe, VNbMoWRe, VTaMoWRe, NbTaMoWRe, VTiMoWRe, NbTiMoWRe, TaTiMoWRe, де відносна кількість кожного елемента змінюється не більше ніж на ± 15 ат. %. При цьому збільшення конфігураційної ентропії (або ентропія змішання) $\Delta S_{\text{суміші}}$ відбувається шляхом збільшення кількості N елементів, зі збереженням

однофазного твердого розчину. Сплави були отримані методом вакуумної плавки в атмосфері Ag в охолодженій мідній формі.

Засобами найближчого аналога не можна досягти показників надвисокої твердості (≥ 40 ГПа) при відповідній до заявленого об'єкта загальній товщині покриття. В середньому різниця твердості складає ~ 8 разів. Невисокі значення мікротвердості ($\sim 5-10$ ГПа) характерні для металідних та інтерметалідних сполук (без подальшої модифікації поверхні) з огляду на впорядковану структуру метал-метал (Me-Me).

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення виробу або інструменту з багатокомпонентним нанодисперсним високоентропійним покриттям, в якому завдяки конструктивним елементам, особливостям виготовлення та модифікації суттєво поліпшуються характеристики виробу, зокрема забезпечуються високі показники твердості, адгезійної міцності зчеплення до основи та термічної стійкості. Варто відзначити, висока стійкість до окислення (термоокислювальна стабільність), після високотемпературного відпалу дозволяє прогнозувати властивості покриття при високих температурах і обумовлена в першу чергу щільною структурою без каналів, по яких може транспортуватися кисень до сталевго об'єкта.

Поставлена задача вирішується тим, що у виробі або інструменті з багатокомпонентним нанодисперсним покриттям, що містить сталеву основу з нанесеним на неї покриттям з високою ентропією зміщення, згідно з корисною моделлю покриття складається принаймні з одного двофазного шару товщиною від 6 до 7 мкм, нанесеного безпосередньо на основу, який має основну фазу твердого розчину впровадження зі структурою типу об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) та не менше однієї зміцнюючої фази твердого розчину впровадження зі структурою типу гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК), при цьому покриття виконане із суміші титану, цирконію, ніобію, алюмінію, ітрію, хрому і азоту при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 19-27, цирконій 13-19, ніобій 12-22, алюміній 4-8, ітрій 2-4, хром 10-25, азот 10-25, крім того, нанесене на основу нітридне покриття осаджене вакуумно-дуговим методом, при цьому тиск робочої атмосфери становив $P_N=0,5$ Па, а постійний негативний потенціал підкладки $U_n=200$ В.

В покритті (TiZrNbAlYCr)N формується твердий розчин впровадження на базі нітридів з двофазною системою, що складається з ОЦК фази зі сталою решітки 0,342 нм та ГЦК фази (структурного типу NaCl) зі сталою решітки 0,437 нм. При цьому середній розмір кристалітів складає 7 нм. Великі відмінності в розмірностях атомів ВЕС призводять до деформації плівки як на мікро-, так і на макрорівні і стимулюють утворення дефектів упаковки. При великих тисках ($\sim 0,5$ Па) робочого газу в камері відбувається зменшення середньої енергії осаджуваних частинок, на якій позначаються втрати при зіткненнях в міжелектродному проміжку, а також спостерігається зменшення деформації покриття і збільшення насичення покриття атомами азоту (Вміст азотної складової в покритті, отриманому при найбільшому тиску 0,5 Па, перевищує 21 ат. %).

Результати дослідження морфології поверхні, свідчать, що зростання тиску до 0,5 Па призводить до зменшення середніх розмірів крапельних фаз, які формуються на поверхні покриття, що в свою чергу покращує трибологічні властивості останніх. Однією з причин є виникнення катодних плям 1-го типу (порядк з КП 2-го типу) [4], коефіцієнт ерозії яких значно нижче, що прискорює повернення часток на катод в результаті зіткнень з атомами і молекулами газу та утворення на поверхні катода тугоплавких сполук газ-метал (таких як TiN) з більш високими температурами плавлення [5].

Вимірювання мікротвердості (TiZrNbAlYCr)N покриттів показує, що при $P=0,5$ Па мікротвердість за Віккерсом склала 46,9 ГПа.

Суттєве покращення показників мікротвердості відбувається за рахунок екстремального збільшення ентропії та формування вторинної зміцнюючої нітридної фази системи. Окрім того, підвищення мікротвердості матеріалу пов'язано з подрібненням кристалічної структури останнього (до 7 нм). Нанокристалічні об'єкти можуть бути представлені як суміш двох структурних компонентів: нанозерен з кристалічною решіткою і міжкристалічних границь. Зменшення розмірів зерен призводить до збільшення об'ємної частки атомів, розташованих в границях. Збільшення площі границь розділення фаз сприяє зменшенню довжини вільного пробігу дислокацій в змішаній області. Співвідношення Холла-Петча (1), застосоване до твердості, показує, що твердість полікристалічного матеріалу збільшується, коли зменшуються розміри зерен:

$$H=H_0+k_H/d^{1/2}, \quad (1)$$

де H - твердість матеріалу, H_0 - твердість монокристалу, k_H - стала інтенсивності Холла-Петча, d - середній розмір зерен.

Передбачається, що при подрібненні зерен нижче критичної величини відбуваються зернограничні ковзання або обертання зерен з втратою твердості [5]. Отримання покриття загальною товщиною більше ніж 7 мкм буде супроводжуватися зміною фазово-структурного стану з укрупненням кристалографічного зерна та надбанням властивостей об'ємного тіла, наслідком є поступова втрата надтвердого стану. Нанодисперсні покриття отримані з товщинами меншими 6 мкм можуть мати невідповідність формування кристалографічних фаз ОЦК (200) і ГЦК (111) і відмінні від покриття, що заявляється механічні та трибологічні властивості.

Таким чином, використання виробу або інструменту з багатокомпонентним нанодисперсним високоентропійним покриттям у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні, забезпечує підвищення твердості до значень, що дозволяють класифікувати покриття, як надтверде, високу адгезійну міцність зчеплення до основи, а також високу термічну стійкість, що є притаманною властивістю сплавів з високою ентропією змішання.

Суть корисної моделі пояснюється кресленням, де на фіг. 1 показано розташування двофазного шару, нанесеного безпосередньо на сталеву основу. На фіг. 2 наведена мікрофотографія поперечного перерізу (TiZrNbAlYCr)N покриття з позначенням границі підкладка-шар.

Виріб або інструмент з багатокомпонентним нанодисперсним високоентропійним покриттям містить основу (1) із сталі, на яку безпосередньо нанесене багатокомпонентне двофазне нітридне покриття з одного шару (2), який має основну фазу твердого розчину впровадження з ОЦК структурою решітки та не менше однієї зміцнюючої фази твердого розчину впровадження з ГЦК структурою решітки та складається із суміші титану, цирконію, ніобію, алюмінію, ітрію хрому і азоту при наступному співвідношенні, ат. %: Ti 19-27, Zn 13-19, Nb 12-22, Al 4-8, Y 2-4, Cr 10-25, N 10-25, має загальну товщину від 6 до 7 мкм.

Покриття були осаджені вакуумно-дуговим методом на підкладки з нержавіючої сталі за допомогою модернізованої установки "Булат-6". В процесі осадження на підкладку подавався постійний потенціал зсуву $U_n = -200$ В, при цьому температура підкладки (T_n) становила близько 300 °С, відстань від катода - 200 мм, тиск робочої камери $P_n = 0,5$ Па. Покриття наносили з прямого потоку (тобто не фільтрованого потоку), струм дуги 100 А, струм фокусуючої котушки 0,5 А. Катод був виготовлений за допомогою установки іскрового плазмового спікання SPS 25-10. Час осадження 1 година, загальна товщина від 6 до 7,0 мкм.

Для підтвердження високих фізико-механічних характеристик функціонального виробу або інструменту з багатеlementним нанодисперсним високоентропійним покриттям, який заявляється, проводили наступні дослідження. Дослідження структурно-фазового стану осаджених покриттів проводилися на установці X'Pert PANalytical з кроком 0,05 градусів, мікротвердість вимірювалась на установці ДМ-8 при навантаженні 50 г. Елементний аналіз і дослідження перерізу покриттів проводилися методом растрової електронної мікроскопії з мікросондом EDS на мікроскопі JEM-7001 TTLS (JEOL) в SEI і Compto режимах.

Таким чином, використання запропонованого виробу або інструменту, залежно від показників зовнішнього покриття конструкції в порівнянні з найближчим аналогом, має значно збільшену твердість. Встановлено, що мікротвердість покриття за Віккерсом склала 46,9 ГПа та досягається за рахунок формування твердого розчину впровадження на базі нітридів з двофазною системою за певних технологічних умов осадження. Окрім цього, виріб характеризується високою адгезійною міцністю зчеплення до основи, а також має високу термічну стабільність.

Джерела інформації:

1. US, 20160201169 A1, US 14/990,642, опубліковано 14.07.2016.

2. RU, 2 526 657 C1, 2013140983/02, опубліковано 27.08.2014.

3. US, 9150945 B2, 13/283,078, опубліковано 06.10.2015.

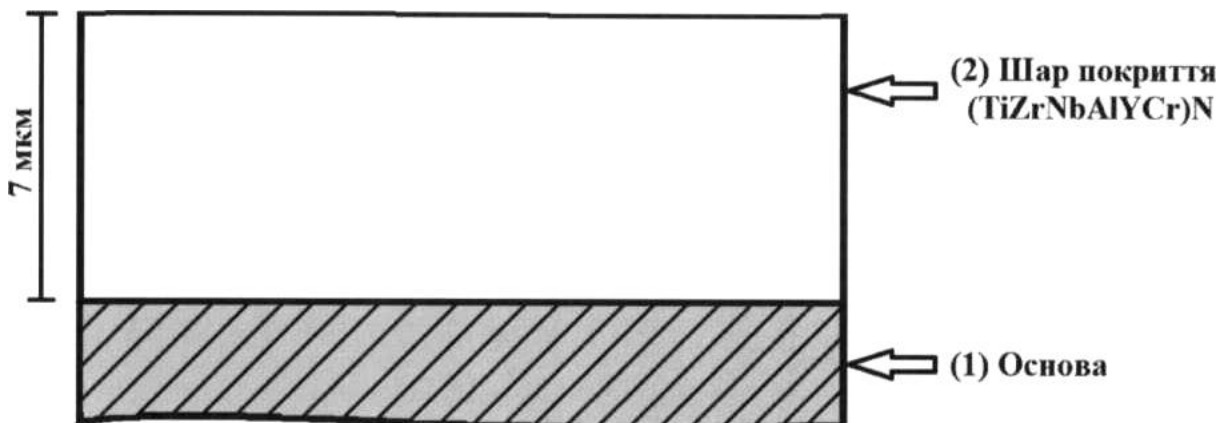
4. A.D. Pogrebnjak // J. Nanomater. 2013 V. 2013. P. 1-12.1.D. 780125.

5. Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н. / Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. - 318 с.

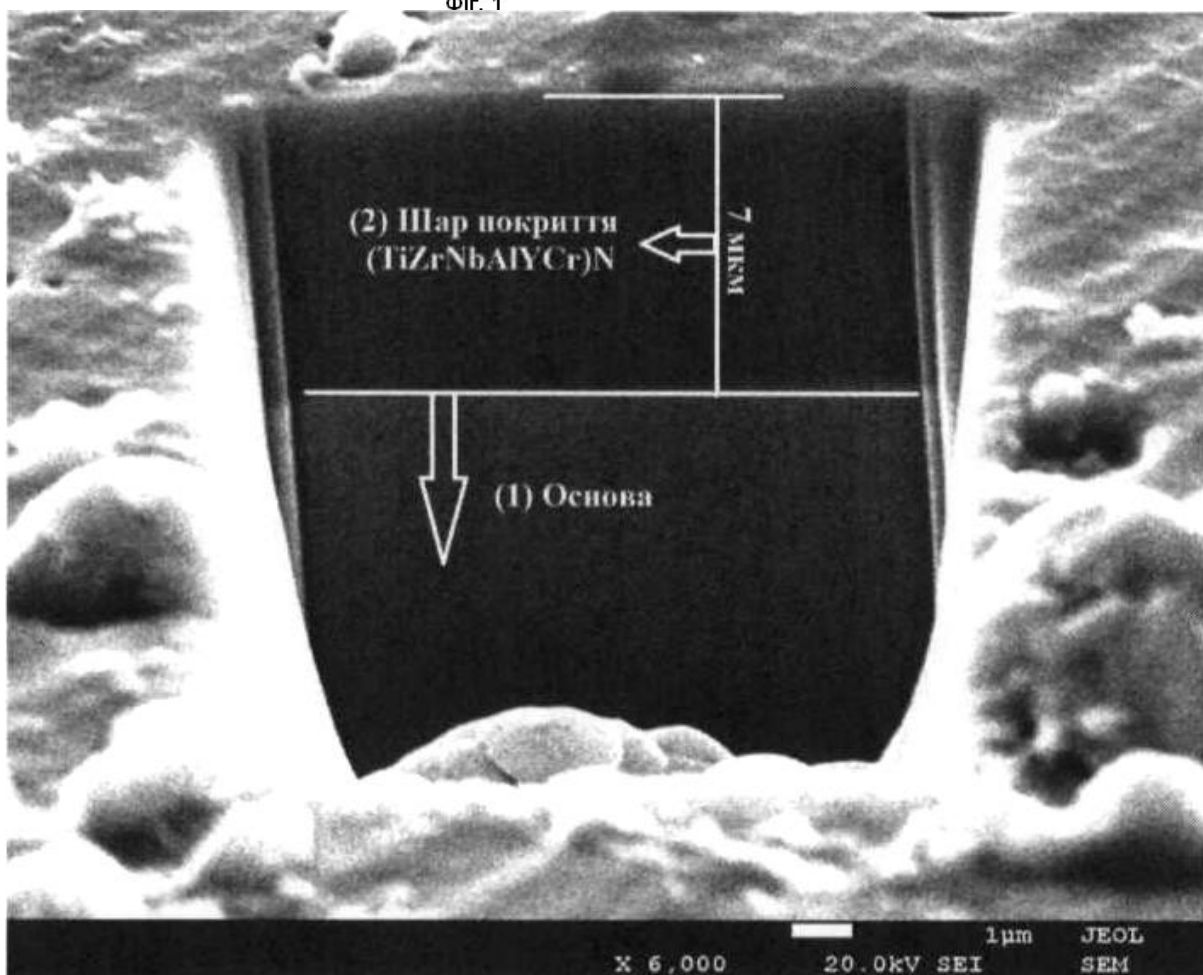
ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Виріб або інструмент з багатокомпонентним нанодисперсним покриттям, що містить сталеву основу з нанесеним на неї покриттям з високою ентропією зміщення, який **відрізняється** тим, що покриття складається принаймні з одного двофазного шару товщиною від 6 до 7 мкм, нанесеного безпосередньо на основу, який має основну фазу твердого розчину впровадження зі

- структурою типу об'ємноцентрованої кубічної ґратки (ОЦК) та не менше однієї зміцнюючої фази твердого розчину впровадження зі структурою типу гранецентрованої кубічної ґратки (ГЦК), при цьому покриття виконане із суміші титану, цирконію, ніобію, алюмінію, ітрію, хрому і азоту, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 19-27, цирконій 13-19, ніобій 12-22, алюміній 4-8, ітрій 2-4, хром 10-25, азот 10-25, крім того, нанесене на основу нітридне покриття осаджене вакуумно-дуговим методом, при цьому тиск робочої атмосфери становив $P_N=0,5$ Па, а постійний негативний потенціал підкладки $U_n=200$ В.



Фиг. 1



Фиг. 2

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601